

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



© EPODOC / EPO

PN - JP2002014063 A 20020118  
PD - 2002-01-18  
PR - JP20000193136 20000627  
OPD - 2000-06-27  
TI - METHOD FOR MEASURING MOLECULAR WEIGHT OF FRAME  
RETARDANT IN THERMOPLASTIC RESIN  
IN - IWATA KEIKO; SAKUMA YOSHIKI  
PA - ASAHI KASEI CORP  
IC - G01N24/00 ; G01R33/30 ; G01R33/32 ; G01N24/08

© WPI / DERWENT

TI - Molecular weight measuring method for frame retardant in thermoplastic resin, involves dissolving thermoplastic resin in organic solvent from which insoluble matter is removed by nuclear magnetic resonance method  
PR - JP20000193136 20000627  
PN - JP2002014063 A 20020118 DW200309 G01N24/00 010pp  
PA - (ASAHI) ASAHI KASEI KOGYO KK  
IC - G01N24/00 ; G01N24/08 ; G01R33/30 ; G01R33/32  
AB - JP2002014063 NOVELTY - A mixture of thermoplastic resin containing the flame retardant resin is dissolved in an organic solvent containing deuterium. The presence of insoluble matter in the solution is judged and the insoluble matter is removed, before measuring the molecular weight of the retardant, using nuclear magnetic resonance method.  
- USE - For measuring molecular weight of frame retardant in thermoplastic resin.  
- ADVANTAGE - Enables accurate and simple measurement of the molecular weight without any complicated procedures.  
- DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the composition of the organic solvent.  
- (Dwg.1/1)  
OPD - 2000-06-27  
AN - 2003-096061 [09]

© PAJ / JPO

PN - JP2002014063 A 20020118  
PD - 2002-01-18  
AP - JP20000193136 20000627

THIS PAGE BLANK (USFIC)

- IN - SAKUMA YOSHIKI;WATA KEIKO
- PA - ASAHI KASEI CORP
- TI - METHOD FOR MEASURING MOLECULAR WEIGHT OF FRAME  
RETARDANT IN THERMOPLASTIC RESIN
- AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for simply and  
accurately measuring the molecular weight of a frame retardant in a  
thermoplastic resin in the mixed state with other components,  
without the need for a complicated pretreatment of the retardant  
represented by formula (1).
- SOLUTION: This method for measuring the molecular weight of a  
flame retardant in thermoplastic resin, containing the retardant  
represented by formula (1) has a first step of dissolving a mixture of  
the resin in an organic solvent containing deuterium, a second step  
of judging the presence of an insoluble matter in a solution  
regulated in the first step, a third step of removing the insoluble  
matter when the insoluble matter is contained, and a fourth step of  
measuring the molecular, weight of the retardant, without isolating  
the retardant by using the nuclear magnetic resonance method.
- I - G01N24/00 ;G01R33/30 ;G01R33/32 ;G01N24/08

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-14063

(P2002-14063A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 1 N 24/00		G 0 1 N 24/00	D
G 0 1 R 33/30		24/02	5 1 0 D
33/32			5 3 0 J
G 0 1 N 24/08		24/08	5 1 0 N

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-193136(P2000-193136)

(22) 出願日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 佐久間 美木

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 岩田 敬子

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

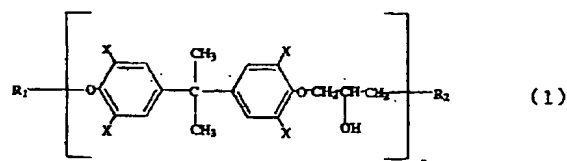
旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂中の難燃剤の分子量測定方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 式(1)で表わされる難燃剤を複雑な前処理を必要とせず、熱可塑性樹脂中の難燃剤の分子量を他の成分との混合状態で、簡単に、かつ正確に測定する方法を提供する。

【解決手段】 式(1)で表わされる難燃剤を含有する熱可塑性樹脂中の難燃剤の分子量を測定する方法において、可塑性樹脂の混合物の重水素を含有する有機溶剤に溶解する第1の工程、第1の工程で調整した溶液中の不溶分の有無を判別する第2の工程、不溶分を有するときはその不溶分を除去する第3の工程、難燃剤を単離することなく該難燃剤の分子量を核磁気共鳴法を用いて測定する第4の工程を有することを特徴とする。

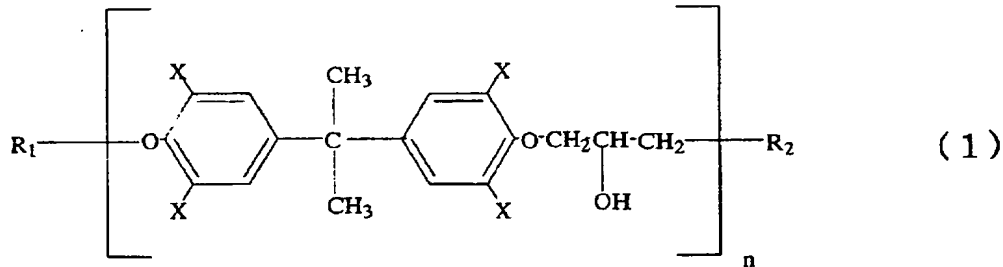


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表わされる難燃剤を含有する熱可塑性樹脂中の難燃剤の分子量を測定する方法において、前記熱可塑性樹脂の混合物を重水素を含有する有機溶剤に溶解する第1の工程、第1の工程で調整した溶液中の不溶分の有無を判別する第2の工程、不溶分を

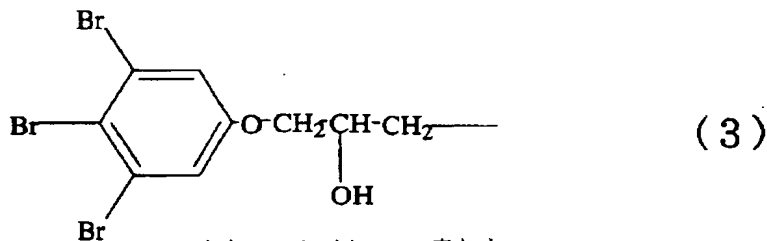
有するときはその不溶分を除去する第3の工程、難燃剤を単離することなく該難燃剤の分子量を核磁気共鳴法を用いて測定する第4の工程を有することを特徴とする熱可塑性樹脂中の難燃剤の分子量測定方法。

【化1】



式(1)式で表わされる難燃剤におけるXはハロゲン原子を表わす。また、R1は式(2)、式(3)、2,3-ジブロモプロピル基、または3-ブロモプロピル基を表わす。

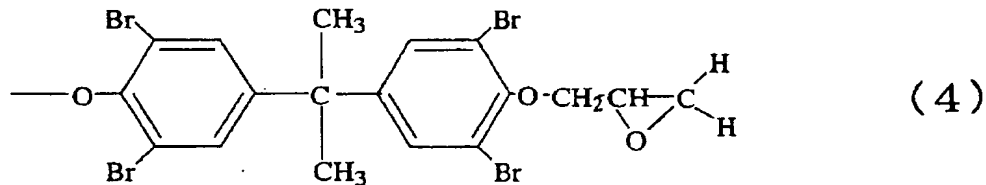
【化2】



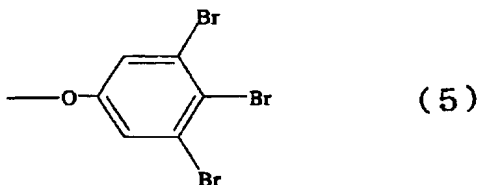
R2は、式(4)、式(5)、2,3-ジブロモプロピルエーテル基、または3-ブロモプロピルエーテル基を

表わす。

【化4】



【化5】



nは、1以上の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、上記式(1)で表わされる難燃剤を含有する熱可塑性樹脂中の難燃剤の分子量測定方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂中の式(1)で表される難燃剤の分子量測定方法は、式(1)のR1及びR2の両末端がエポキシ基である場合は、エポキシ当量を算出する方法が用いられている。エポキシ当量はエポキシ基1g当たりのエポキシ基を含む樹脂のグラム重量である。エポキシ基の定量法は、エポキシ基とハロゲン化水素を反応させて滴定により求める方法が一般的である。このため、難燃剤を組成物より抽出分離しなくてはならない。抽出分離方法としては、樹脂と難燃剤が共に溶解する良溶媒に溶解し、次に樹脂だけが析出する混合比で貧溶媒を加え樹脂成分を析出させる。析出物を遠心分離後、上澄みのろ過を行う。

【0003】得られたろ液中には難燃剤以外の低分子量成分が存在するため、液体クロマトグラフィー(以下



「LC」と略記する)を用いて難燃剤の分取を行う。この様に、エポキシ当量を求めるためには複雑な工程が必要であった。また、難燃剤の分子量と前記低分子量成分の分子量が近似している時は低分子量成分を完全に分離しきれないため、エポキシ当量を求めた際に誤差が生じてしまう。さらに、LCで1回に処理できるサンプル量に制限があるため、LCを用いた難燃剤成分の分取操作を数回繰り返す必要があり、時間と手間がかかる。

【0004】また、上記式(1)式のR1及びR2がエポキシ基以外の場合の難燃剤の分子量測定方法は現在確立していない。分子量の目安としてサイズ排除クロマトグラフィーを用いてポリスチレン換算で分子量を求める方法があるが、これは実際の値よりかなり小さい値になってしまい、誤差が大きい。また、この方法では熱可塑性樹脂中の式(1)のR1及びR2がエポキシ基以外の場合の難燃剤の分子量を測定することは出来ない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は式(1)で表わされる難燃剤を複雑な工程を必要とせず、熱可塑性樹脂中の難燃剤の分子量を他の成分との混合状態で、簡単に正確に測定出来る方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、上記式(1)で表わされる難燃剤を含有する熱可塑性樹脂中の難燃剤の分子量を測定する方法において、前記熱可塑性樹脂の混合物を重水素を含有する有機溶剤に溶解する第1の工程、第1の工程で調整した溶液中の不溶分の有無を判別する第2の工程、不溶分を有するときはその不溶分を除去する第3の工程、難燃剤を単離することなく、該難燃剤の分子量を核磁気共鳴法(以下「NMR」と略記する)を用いて測定する第4の工程を有することにより、好適な測定結果を得ることが出来、本発明に至った。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明について、以下具体的に説明する。式(1)式で表わされる難燃剤におけるXはハロゲン原子を表わす。また、R1は式(2)、式(3)、2,3-ジブロモプロピル基、または3-ブロモプロピル基を表わす。R2は、式(4)、式(5)、2,3-ジブロモプロピルエーテル基、または3-ブロモプロピルエーテル基を表わす。nは、1以上の整数を表す。

【0008】また本発明の熱可塑性樹脂は、熱可塑性の樹脂であれば何でもよいが、具体的には、ポリスチレ

ン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(以下「ABS」と略記する)、ポリアミド、ポリエチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド等が挙げられる。特にポリスチレン、ABS、ポリカーボネート、およびこれらの複合樹脂が好ましく使用できる。

【0009】本発明の重水素を含有する有機溶剤とは、例えば、重水素化アセトン、重水素化クロロホルム、重水素化メチルエチルケトン、重水素化ベンゼン、重水素化二塩化メチレン、重水素化ピリジン、などが挙げられるが、難燃剤と熱可塑性樹脂との混合物を溶解するものであれば上記に限定されるものではない。本発明に於ける溶解することとは、例えば難燃剤と熱可塑性樹脂との混合物をガラス容器に入れ上記有機溶剤を適量加え、振とう機で振とうし、難燃剤と熱可塑性樹脂との混合物の形状が変化することを言う。しかし、有機溶剤を適量加え、難燃剤と熱可塑性樹脂との混合物の形状が変化する方法であれば、上記方法に限定されない。上記有機溶剤の使用において、不溶分の発生及び不溶分の種類が予測できる時は、不溶分の比重より軽いものが好ましい。

【0010】本発明で言う不溶分の有無の判別することとは、目視で確認出来る直径1mm以上の不溶分の有無を判別することを言う。本発明の不溶分を除去することとは、例えば、新たに有機溶媒を加え、遠心分離を行った後、その上澄みを回収する方法があるが、難燃剤の析出などがなく、不溶分だけを取り除くことが出来れば、除去する方法は特に限定的でない。本発明に於ける、NMRを用いての測定とは、静磁場中で、測定対象である分子に電磁波を照射して、着目した核種に共鳴吸収を起こさせて、分子構造を解析する手法である。

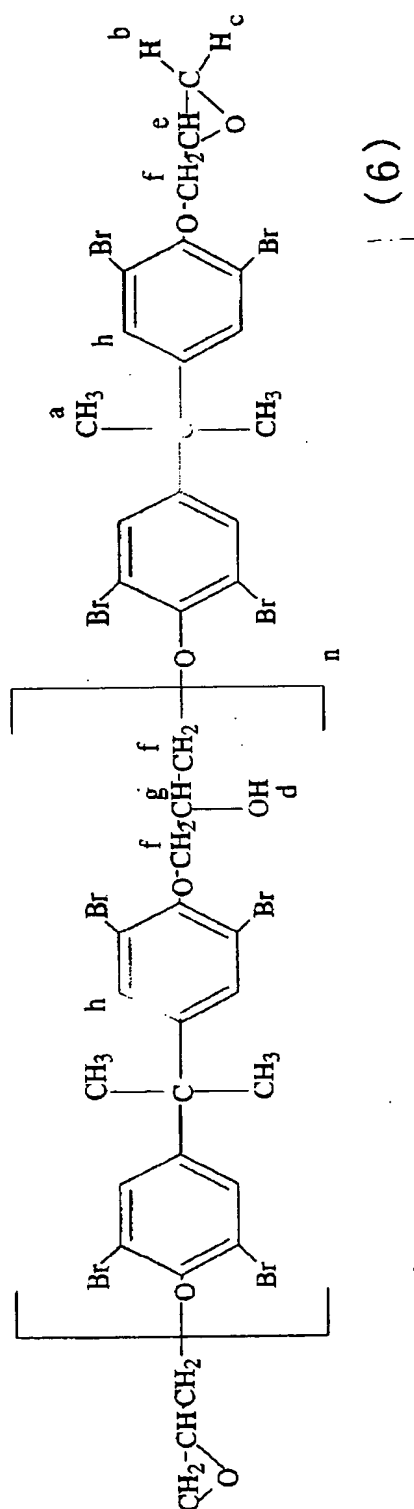
【0011】次に、実施例によって本発明を説明する。本発明に於ける、NMRを用いての測定は、共鳴周波数は270MHz、パルス幅は40°、データポイント数は16384、積算回数は16回、観測幅は6002.4MHz、取り込み時間は1.365sec、繰り返し時間は3.0sec、測定温度は室温で行った。

【0012】

【実施例1】式(6)で表わされる構造の難燃剤を含有する表1の試料に対し、本発明の、NMRによる分子量の測定を行った。

【0013】

【化6】



(6)

試料は、式(6)で表わされる構造の難燃剤を添加したABS樹脂。

【0014】

【表1】

## ABS樹脂 100重量部に対して

添加剤	添加量
式(6)で表わされる構造の難燃剤	25部
$Sb_2O_3$	8部

【0015】まず、第1の工程として、上記試料を重水素化クロロホルムに溶解した。次に、第2の工程として、不溶分の有無の判別を行った。不溶分は無いと判断したので、第3の工程は行わず、第4の工程としてNMR測定を行った。式(6)で表わされる難燃剤の $^1H$ -NMRスペクトルを図1に、上記工程を経て測定を行った熱可塑性樹脂と難燃剤の混合物の $^1H$ -NMRスペクトルを図2に示す。図1中のaからhの各ピークは式(6)で表わされる難燃剤の構造の各プロトンに対応する。難燃剤の分子量は、水酸基を持つ炭素に結合したプロトンに由来するピークgと末端エポキシ基のメチンプロトンに由来するピークeの積分値を用いることにより算出した。つまり、下記(8)式で示す式に従って計算を行うことにより、式(6)で表わされる難燃剤の分子

量を求めることが出来る。

【0016】

$$Mn = 2g/e \times 600 + 656 \quad (8)$$

上記式(8)のMnは難燃剤の分子量、gはピークgの積分値、eはピークeの積分値、600はHの原子量を1、Cの原子量を12、Oの原子量を16、Brの原子量を80で計算した際の式(6)の[ ]の部分に相当する分子量、656は式(6)のカッコ外の部分に相当する分子量を表わす。混合物中の式(6)で表わされる難燃剤の分子量計算結果とエポキシ当量より求めた式(6)式で表わされる難燃剤の分子量を表2に示す。

【0017】

【表2】

本発明を用いた混合物中の式(6)で表わされる難燃剤の分子量	エポキシ当量より求めた式(6)で表わされる難燃剤の分子量
1218	1208

【0018】

【実施例2】式(6)で表わされる分子量の異なる難燃剤AからEの各々を表1の配合で添加した試料に対して、実施例1と同様に分子量の測定を行った。まず、第1の工程として、上記試料を重水素化クロロホルムに溶解した。次に、第2の工程として、不溶分の有無の判別を行った。不溶分があると判断したので、第3の工程として不溶分の除去を行った。手順としてはメチルエチルケトン(以下「MEK」と略記する)を適量加え、遠心分離を行った。次に、上澄みをデカンテーションして回

収後、MEKを蒸発させ、さらに残存溶媒が完全に取り除かれるまで真空乾燥を行った。この様にして得られた難燃剤を含む混合物を再度重水素化クロロホルムに溶解し、第4の工程としてNMR測定を行った。図3に難燃剤Bを含む混合物の $^1H$ -NMRスペクトルを示す。再現性を確認するために、各試料について第1工程から第4工程までの操作を2回行った。測定結果を表3に示す。

【0019】

【表3】

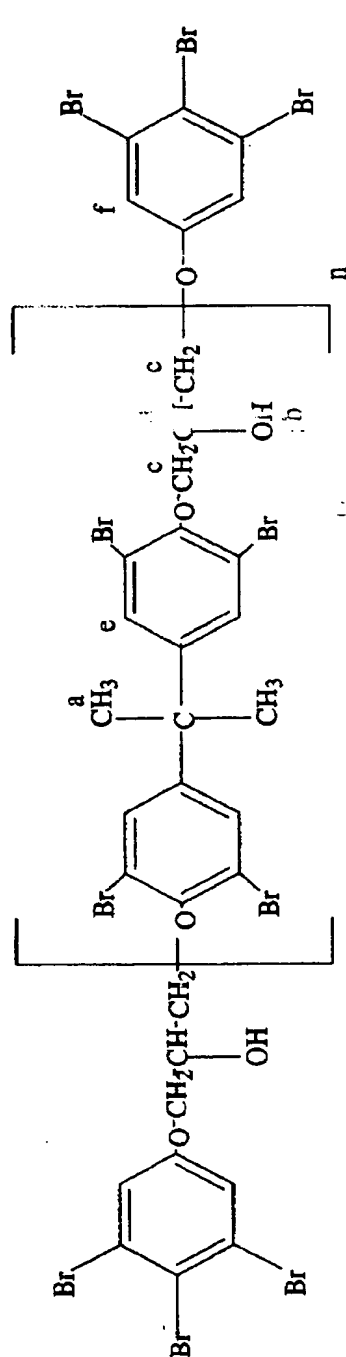
難燃剤	本発明を用いて求めた混合物中の式(6)で表わされる難燃剤の分子量		エポキシ当量より求めた式(6)で表わされる難燃剤の分子量
	1回目	2回目	
難燃剤A	774	791	791
難燃剤B	1220	1218	1208
難燃剤C	1305	1314	1289
難燃剤D	1674	1664	1632
難燃剤E	1997	1981	1956

【0020】

【実施例3】式(7)で表わされる構造の分子量の異なる難燃剤FからHの各々を表4の配合で添加した試料に対して、実施例1と同様に分子量の測定を行った。

【0021】

【化7】



(7)

【0022】試料は式(7)で表わされる構造の難燃剤を添加したABS樹脂

【0023】

【表4】

ABS樹脂 100重量部に対して

添加剤	添加量
式(7)で表わされる構造の難燃剤	2.5部
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5部
TiO <sub>2</sub>	2部
耐候剤	0.5部

【0024】式(7)で表わされる難燃剤Gの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図4に示す。図4中のaからfは式(7)の各プロトンに対応する。難燃剤の分子量は水酸基を持つ炭素に結合したプロトンに対応するピークdと末端トリブロモフェニル基のプロトンに由来するピークfの積分値を用いることにより算出した。つまり、下記(9)式で示す式に従って計算を行うことにより、式(7)で表わされる難燃剤の分子量を求めることが出来る。

【0025】

$$M_n = \{ (4d - f) / f \} \times 600 + 718 \quad (9)$$

上記式(9)のM<sub>n</sub>は難燃剤の分子量、dはピークdの積分値、fはピークfの積分値、600は式(7)の[ ]<sub>n</sub>部分に相当する分子量、718は式(7)のカッコ外の部分に相当する分子量を表わす。再現性を確認するために、各試料について第1工程から第4工程までの操作を2回行った。図5に難燃剤Gを含む熱可塑性樹脂の混合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。測定結果を表5に示す。

【0026】

【表5】

難燃剤	本発明を用いた混合物中の式(7)で表わされる難燃剤の分子量	
	1回目	2回目
難燃剤F	1461	1448
難燃剤G	1964	1950
難燃剤H	1993	1929

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、複雑な工程を必要とせず、熱可塑性樹脂中の難燃剤の分子量を、他の成分との混合状態で、簡単に正確に測定出来ることが可能とな

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】式(6)で表わされる構造の難燃剤の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

【図2】式(6)で表わされる構造の難燃剤を含む熱可塑性樹脂の混合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

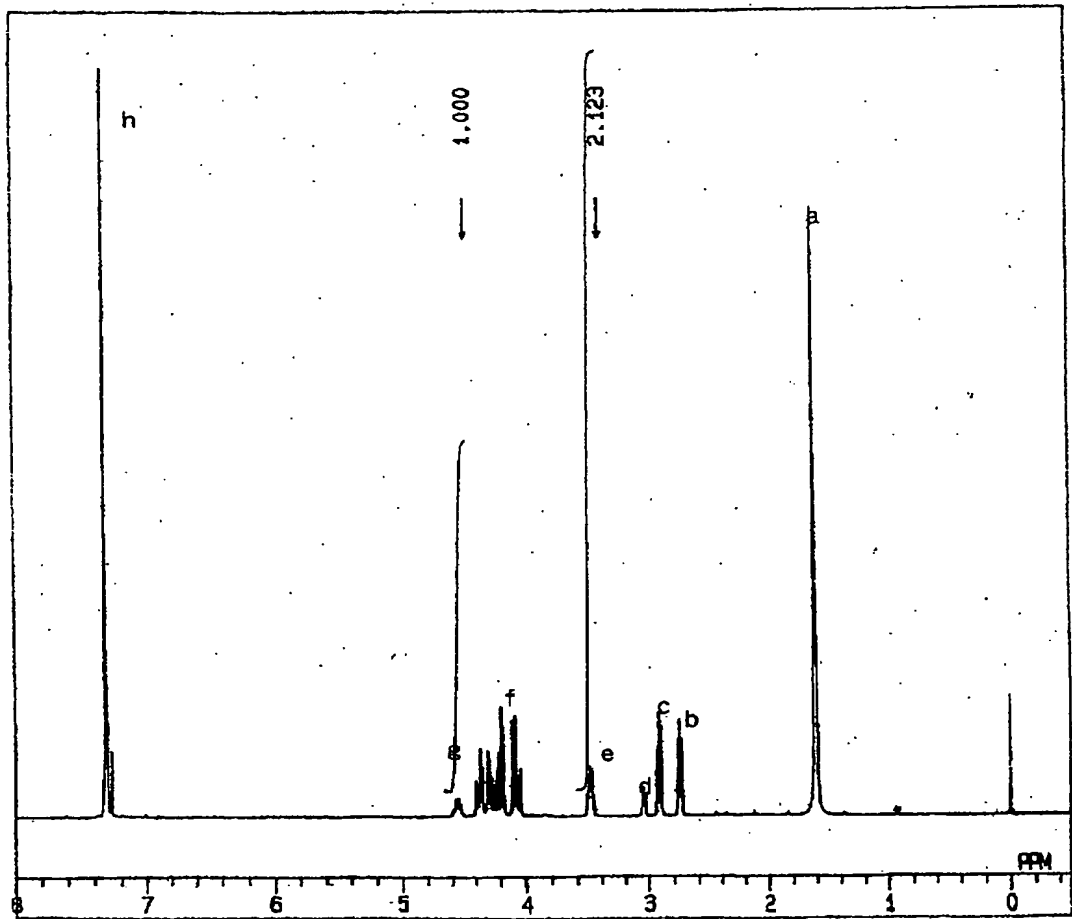
【図3】本発明の第3の工程で不溶分を除去した式

(6)で表わされる構造の難燃剤を含む熱可塑性樹脂の混合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

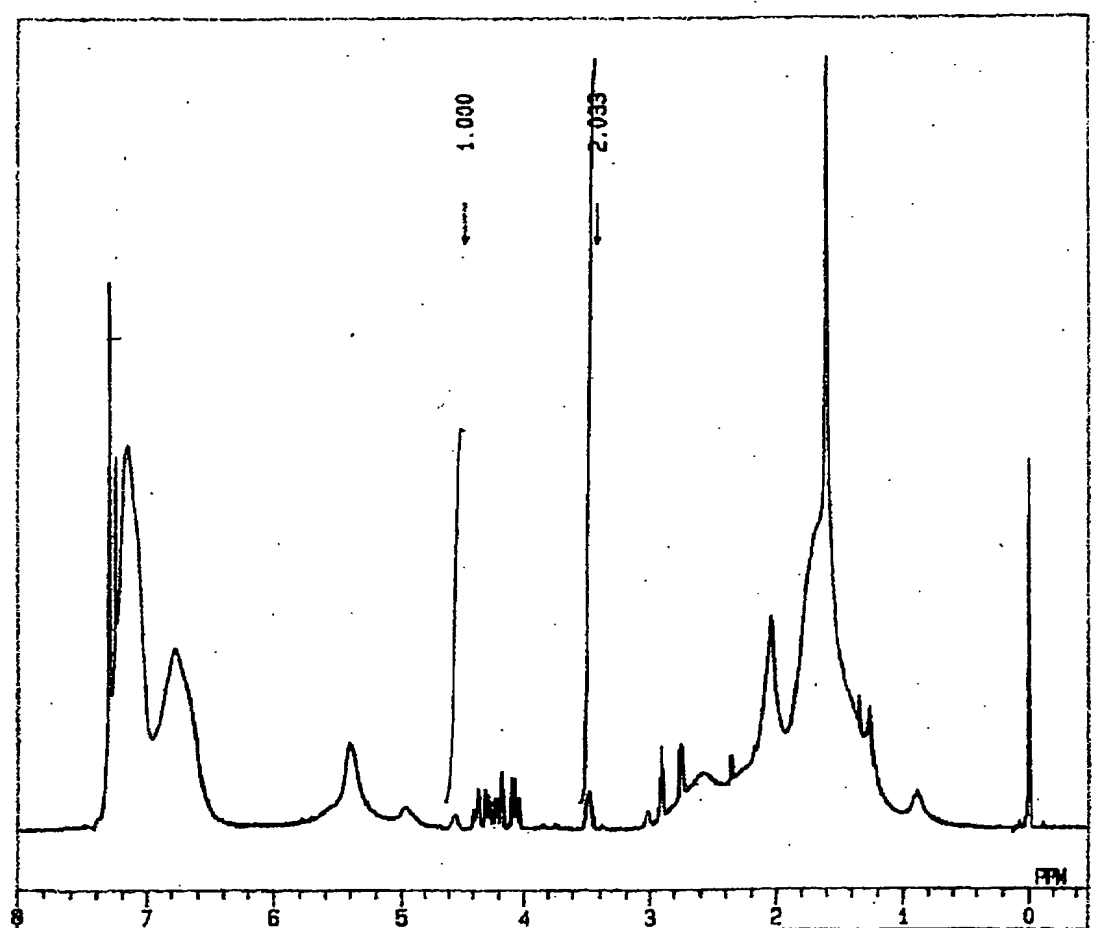
【図4】式(7)で表わされる構造の難燃剤の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

【図5】式(7)で表わされる構造の難燃剤を含む熱可塑性樹脂の混合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

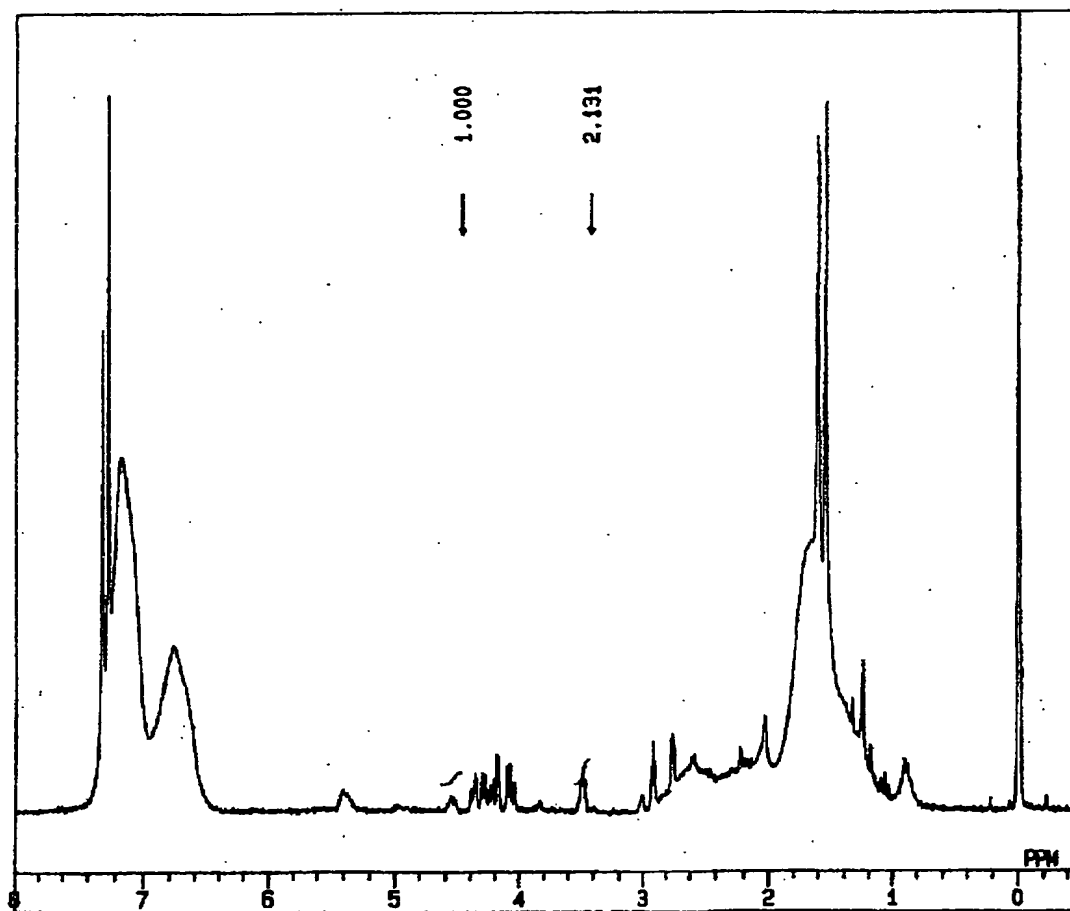
【図1】



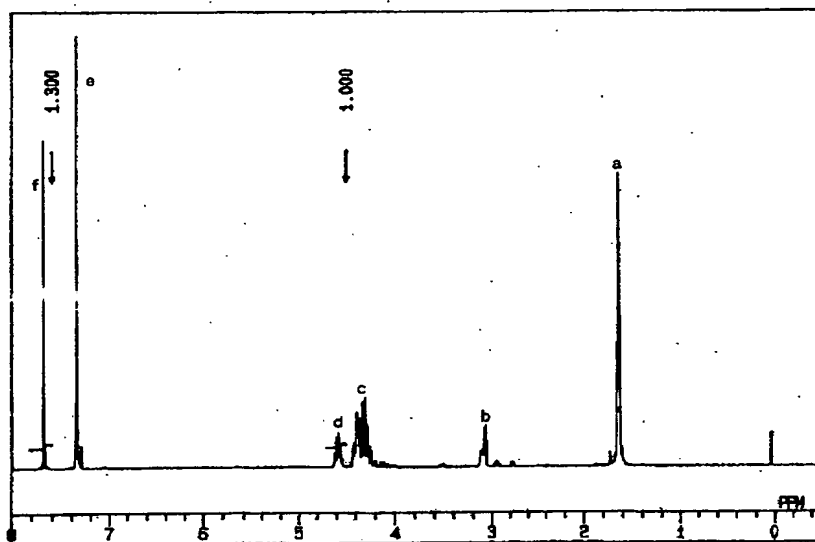
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

